



TITLE:

遷移金属錯体の構造探索

AUTHOR(S):

竹内, 勝彦

CITATION:

竹内, 勝彦. 遷移金属錯体の構造探索. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2018, 2017: 13-13

ISSUE DATE:

2018-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/230716>

RIGHT:

遷移金属錯体の構造探索

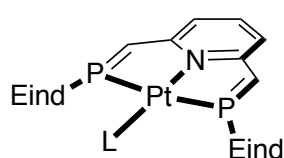
Investigation into the structures of organometallic compounds

京都大学化学研究所 錯体触媒変換化学研究領域 竹内 勝彦

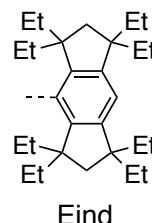
研究成果概要

最近我々は、ピリジンを母核とする PNP ピンサー型ホスファアルケン配位子 Eind₂-BPEP を有する四配位白金(0)錯体 [Pt(L)(Eind₂-BPEP)] (**1**, L = PPh₃) が、形式 d¹⁰ 錯体としては特異な平面四角形構造をもつことを見出した。また、この構造特異性の要因が、重い原子核を持つ白金に現れる顕著な相対論効果にあることを、パラジウム類縁体との比較と DFT 計算による分子軌道の考察によって示した。錯体構造の特異性は ³¹P NMR データにも反映され、錯体 **1** のシグナル (δ 104.7, C₆D₆) は、ホスファアルケン錯体としては異常な高磁場シフトを示した。

本研究では種々の配位子 L を有する錯体 **2-6** を合成し、化学シフトと錯体構造に及ぼす L の効果を調べた。その結果、L の π 受容性の順 (L = CO (δ 127.3) > CN^tBu (δ 110.5) ≈ PPh₃ (δ 105.6) ≈ PMe₃ (δ 101.2) > 3,5-lutidine (δ 98.2) ≈ DMAP (δ 95.1)) に低磁場シフトが起こることがわかった。配位子上の置換基による立体的影響を抑えた CO 及び py 錯体のモデル化合物を用いて DFT 計算を行った結果、CO 錯体では少し非平面化した構造が π 逆供与によって安定化されること、また π 逆供与によって P=C 結合が短縮し、³¹P NMR シグナルが低磁場シフトすることを明らかにした。



L = PPh₃ (**1**)
 DMAP (**2**)
 3,5-lutidine (**3**)
 PMe₃ (**4**)
^tBuNC (**5**)
 CO (**6**)



発表論文: 準備中